TRANSFERT DE MATIERE : EXTRACTION L/L

<u>Définition</u> : L'extraction L/L consiste en un transfert de matière entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles.

<u>Applications</u> : Recyclage solvants - Purifications de principe actifs (Pharma) - Récupération & concentration des cations métalliques (Cu, Zn, Ag, Au, Cr, Cd,…) - Récupération de l'uranium…

<u>Les avantages part rapport à la distillation</u> : Teb sont proches ; produits thermosensibles ; économies d'NRJ (chauffe et refroidissement)

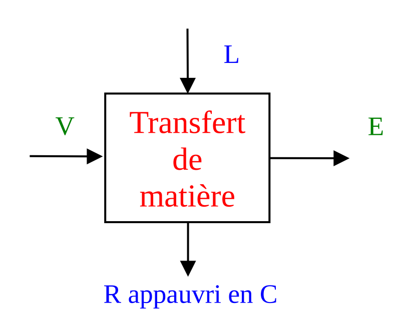
I- Représentation des équilibres – Diagrammes utilisés :

1) Notations :

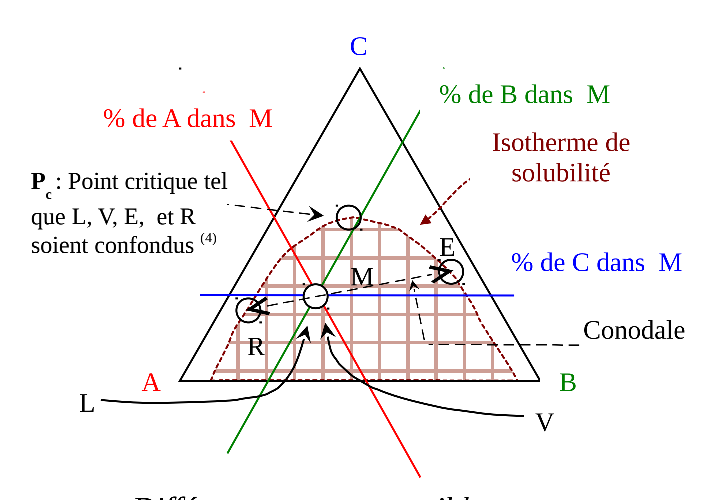
A= diluant ; B= solvant ; C= soluté ⇒ *Débits en kg/h ou kmol/h*

<u>Entrées</u> : $L=A_0+C_0$, $V=B_0$ (+C) selon le système étudié

<u>Sorties</u> : R=A+[C en moins] (+B), E=B+[C en plus] (+A) en fonction de la solubilité



2) Diagramme triangulaire (ternaire) :



Chaque sommet représente un composé pur, chaque côté un binaire et chaque point un ternaire dont la composition se lit comme indiqué ci-contre.

- *Conodale* : caractérise l'équilibre entre E et R
- *Isotherme de solubilité* : A une T° donnée, on peut définir en tout point du diagramme les 2 zones suivantes :

Zone de non miscibilité (2 phases)
Zone de miscibilité (1phase)

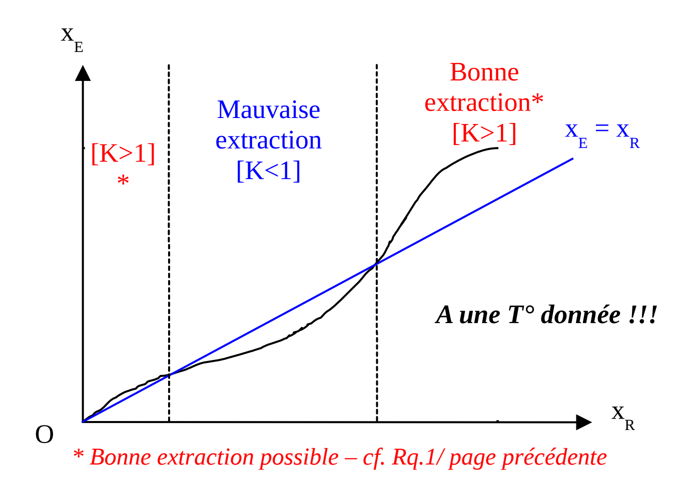
L'isotherme est la frontière entre celles-ci.

<u>Différents cas sont possibles :</u>
A, B, C peuvent être ; totalement miscibles (séparation impossible ⇒ 1 phase) - A et B non ou partiellement miscibles (séparation possible ⇒ zone à 2 phases)

<u>Rq</u> : **1/** Pour une bonne séparation, il faut non seulement que le soluté présente une plus grande affinité pour le solvant B que pour le diluant A (conodale = droite d'équilibre ***de pente = coefficient de partage K=f(T°)>1***) mais aussi que A et B soient de masses volumiques différentes et qu'ils soient non ou partiellement miscibles. **2/** Les conodales ne sont pas parallèles mais ne se croisent jamais (dans la zone de non miscibilité !!). **3/** Tout mélange de composition correspondant à un point situé sur cette conodale se verra réparti en deux fractions E et R de « masses » telles que E/R = (MR)/(ME) **[règle du**

bras de levier] et M=E+R **[B.M.]** avec $x_M M = x_E E + x_R R$ **[B.M.]** et K= x_E/x_R [coeff. de partage]. 4/ $\mathbf{P_c}$: Point critique : conodale = 1 point ⇒ **{R&E = M = L&V}**

3) <u>Courbe de distribution $X_R = f(X_E)$ ou $X_E = f(X_R)$:</u>



Chaque point de la courbe est un équilibre entre x_E et x_R. Il suffit de placer sur l'isotherme **(de même T°)** un couple x_E, x_R respectivement x_E du côté de l'extrait (***<u>côté solvant ; E, V, B</u>***) et x_R du côté du raffinat (***<u>côté diluant ; R, L, A</u>***) pour obtenir la droite d'équilibre (conodale) correspondante.

<u>II- Détermination expérimentale d'un diagramme ternaire :</u>

1) Isotherme de solubilité :

On prépare des binaires de solvant & diluant auxquels on rajoute du soluté jusqu'à atteindre l'isotherme de solubilité, « passage de deux phases à une ».

<u>Méthode A :</u> (1) binaire de départ A/B --- Ajout de soluté C --- (2) Limite de solubilité ⇒ isotherme

On peut reproduire se schéma à partir de différents binaires. Deux cas sont possibles :

- Soit le binaire de départ est homogène (et dans notre cas on se trouve dans les zones bleues) ⇒ On peut alors rajouter du soluté et repasser dans une zone de non miscibilité mais cela est rare dans les cas « les plus classiques »

- Soit le binaire de départ comporte deux phases, on ajoute alors du soluté jusqu'à passer dans la zone de miscibilité (transition sur l'isotherme de solubilité) ⇒ On peut continuer pour trouver une éventuelle nouvelle zone de non miscibilité mais comme dans le cas précédent, cela ne s'observe pas dans les cas classiques.

<u>Méthode B :</u> On peut aussi en supposant que l'on a une seule zone de non miscibilité (classiquement du type de celle représentée ci-dessus) raisonner en partant de (2) , rajouter du solvant B pour repasser dans la zone de non miscibilité jusqu'à (3) nouveau point de l'isotherme et puis en partant de (3), on rajoute du diluant A jusqu'à (4) par exemple…

<u>Méthode C :</u> On peut également « travailler en escalier » : à partir de (2) on rajoute une quantité connue de B puis on introduit à nouveau du soluté C... (Ce procédé est aussi valable en ajoutant successivement A, puis C, …⇒ bleu foncé)

Les trois méthodes ci-dessus sont de la première à la dernière de moins en moins consom-matrices en solutions mais demandent de plus en plus de précision (les points se rapprochent).

2) <u>Détermination des conodales :</u>

Une fois l'isotherme de solubilité établie, on balaie la hauteur de la zone de non miscibilité avec des points figuratifs. On réalise les mélanges correspondant que l'on laisse

décanter dans des ampoules puis on titre en soluté extrait et raffinat dont les points figuratifs (R&E) doivent être alignés avec le point figuratif du mélange initial M.

III- Choix du solvant/diluant - propriétés du solvant/diluant :

1) C'est une étape primordiale ! Le solvant doit :

- bien solvater le soluté (mieux que le diluant SVP !)
- être bon marché
- ne pas être (trop) toxique/corrosif/polluant…
- être recyclable
- être de densité différente de celle du diluant et peu miscible avec lui …

2) Les différentes familles ; les solvants/diluants sont pour :

- 1/3 des oxygénés
- 1/4 des aliphatiques (coupes pétrolières)
- 18% des aromatiques
- 14% des glycols (EG, DEG, PEG...)
- 10% des halogénés (Cl et F)

3) Paramètre de solubilité :

δd= forces de dispersion de London $\Rightarrow$ squelette carbonés (C_x)
δp= forces d'interaction dipolaire $\Rightarrow$ fonctions polaires (-X)
δh= forces de liaison hydrogène $\Rightarrow$ fonct° protiques (N-H, O-H, S-H) & fonct° acceptrices de liaisons H

$\Rightarrow$ Diagramme 3D

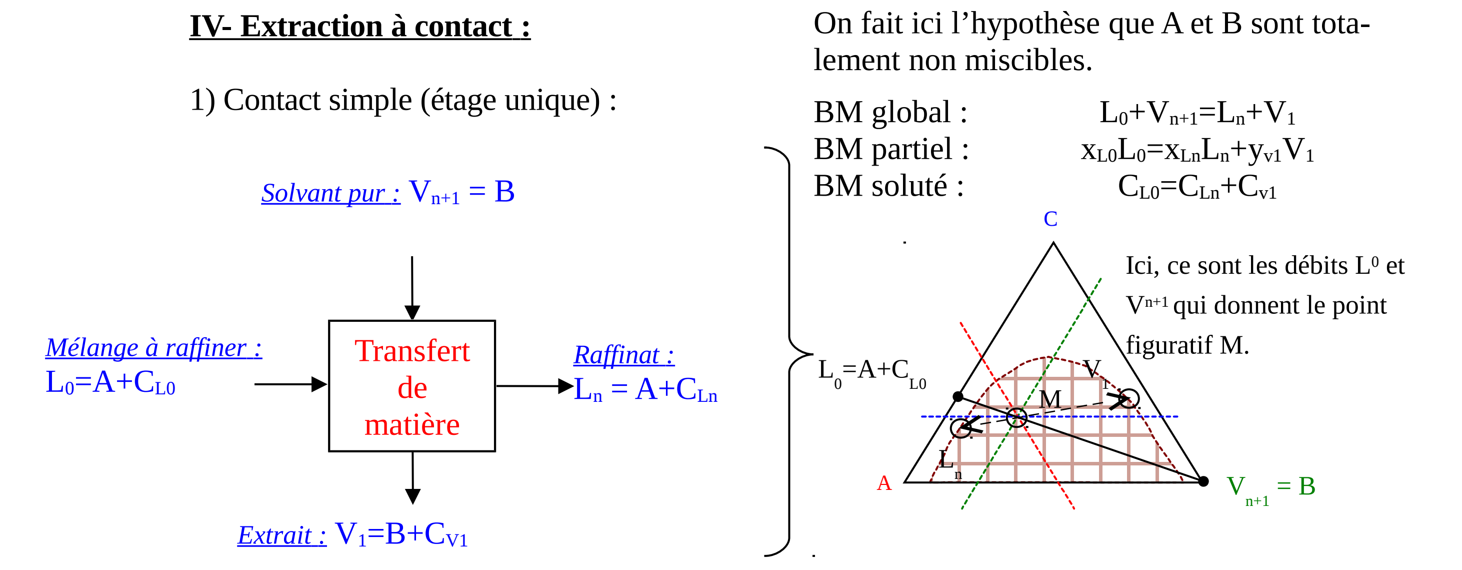
Pour choisir un solvant d'extraction *: le soluté doit avoir (bien) plus d'affinité pour lui que pour le diluant (K>>1) – solvant et diluant ne doivent être que peu ou pas miscibles, de densités différentes, de faible viscosité – le solvant doit être le moins cher possible, peu toxique, facilement recyclable et présenter une bonne tension superficielle par rapport au garnissage (si trop forte, il se fixe au garnissage et la surface diluant/solvant s'amoindrit diminuant ainsi l'échange entre phases- si trop faible, au contraire, le solvant n'et pas retenu et le garnissage ne joue plus sont rôle « d'agent d'augmentation de surface d'échange entre phases ».*

IV- Extraction à contact :

1) Contact simple (étage unique) :

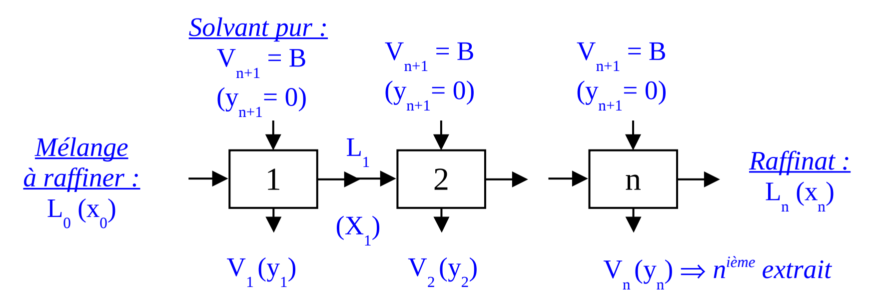
On fait ici l'hypothèse que A et B sont totalement non miscibles.

BM global : $L_0+V_{n+1}=L_n+V_1$
BM partiel : $x_{L0}L_0=x_{Ln}L_n+y_{v1}V_1$
BM soluté : $C_{L0}=C_{Ln}+C_{v1}$



2) Extraction à contacts multiples :

a. Courants croisés :

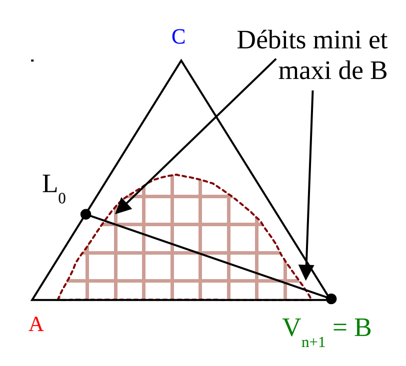


Objectif : Déterminer le nombre d'étages théoriques d'équilibres pour passer de L_0 (x_0) à L_n (x_n) / V_n (y_n)

Données : L_0 (x_0) ; L_n (x_n) voulus ; équilibres L_1/V_1 … L_α/V_α = courbe d'équilibre ; isotherme de solubilité…

Principe : On effectue le nombre d'équilibres nécessaires jusqu'à obtenir x_n calculé < x_n voulu.

Rq : Pour pouvoir faire l'extraction, il faut que le point figuratif correspondant à la somme des débits d'entrée soit dans la zone de non miscibilité. Ainsi, pour un L_0 donné, on peut déterminer un débit mini et un débit maxi de solvant entre lesquels l'extraction est possible.



BM global 1ère étape : $L_0+V_{n+1} = L_1+ V_1= M_1$
BM partiel 1ère étape : $x_{L0}L_0 = x_{L1}L_1+y_{v1}V_1= x_{M1}M_1$ soit,
$x_{M1}= (x_{L0}L_0)/M_1$ ⇒ graph. conodale ⇒ L_1 (x_{L1})& V_1 (y_{v1})
Bras de levier : $L_1/V_1= d(V_1M_1)/ d(L_1M_1)$ …

Cf. exemples et Exo. de TD.

b. Contre-courant :

à raffiner :
L_0 (x_0)
L_1 (x_1)
1 — - - - — n
Raffinat :
L_n (x_n)
Solvant pur :
V_{n+1} = B
$(y_{n+1} = 0)$
V_1 (y_1)
V_2 (y_2)
V_n (y_n)

BM global:

$L_0+V_{n+1} = L_n+ V_1 = \Sigma$ (points alignés) soit, $L_0 - V_1 = L_n - V_{n+1} = P$ (points alignés)
P est appelé Pôle de récurrence.

BM partiel : $x_{L0}L_0 +$ ~~$y_{vn+1}V_{n+1}$~~$= x_{Ln}L_n+y_{v1}V_1= x_\Sigma\Sigma$ soit, $X_\Sigma= (x_{L0}L_0)/\Sigma$

⇒ *graphiquement :* **On place P et Σ.**

L_0, V_{n+1}, Σ & L_n, V_1, Σ sont alignés

L_0, V_1, P & L_n, V_{n+1}, P sont alignés

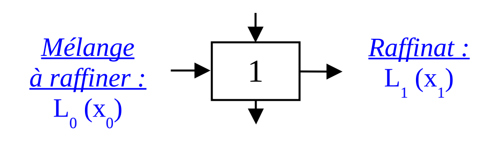
Cf. exemples et Exo. de TD.

V- Modèle simple applicable à tous les procédés ; caractériser par une droite opératoire :

1) Hypothèses simplificatrices :

- Soluté unique
- Solvant B et Diluant A sont totalement non miscibles (A et B conservés le long de l'échangeur)
- Régime permanent (paramètres constants indépendants du temps)

2) Echangeur de matière fermé ou semi-fermé :



a. Droite opératoire :

BM global : $L_0+V_{n+1} = L_1+V_1$

BM partiel : $X_0L_0 = X_1L_1+Y_1V_1$

Comme A et B sont non miscibles, on définit les rapports massiques :

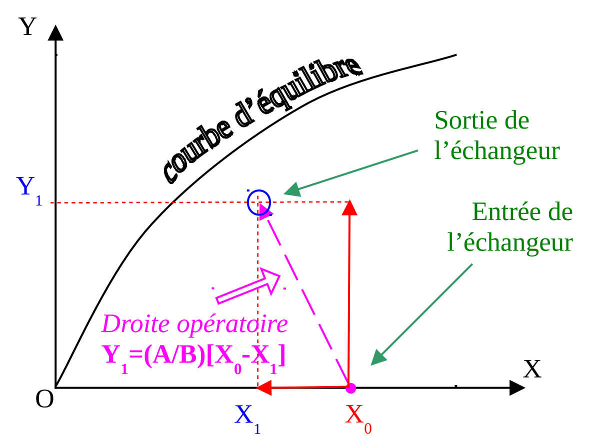
$$Xn = \frac{Masse_{soluté}}{Masse_{diluant}} = \frac{Cn}{A}$$

$$Yn = \frac{Masse_{soluté}}{Masse_{solvant}} = \frac{Cn}{B}$$

BM soluté : $C_0 = C_{V1} + C_{L1}$

$X_0 = C_0/A$ $Y_1 = C_{V1}/B$ $X_1 = C_{L1}/A$ $Y_{n+1} = 0$	$L_0 = A + C_0 = A(1+X_0)$ $V_1 = B + C_{V1} = B(1+Y_1)$ $L_1 = A + C_{L1} = A(1+X_1)$ $V_{n+1} = B$	$C_0 = C_{V1} + C_{L1}$ devient, $AX_0 = BY_1 + AX_1$ Et donc : $\mathbf{Y_1=(A/B)[X_0-X_1]}$ *Droite opératoire*

- Si le solvant est pur :



Le diluant (X) s'appauvrit et le solvant (Y) s'enrichit !

Rq : Pour que l'étage soit un plateau d'équilibre il faut que la droite opératoire atteigne la courbe d'équilibre Y= f(X) pour que Y_1 et X_1 soient en équilibre.

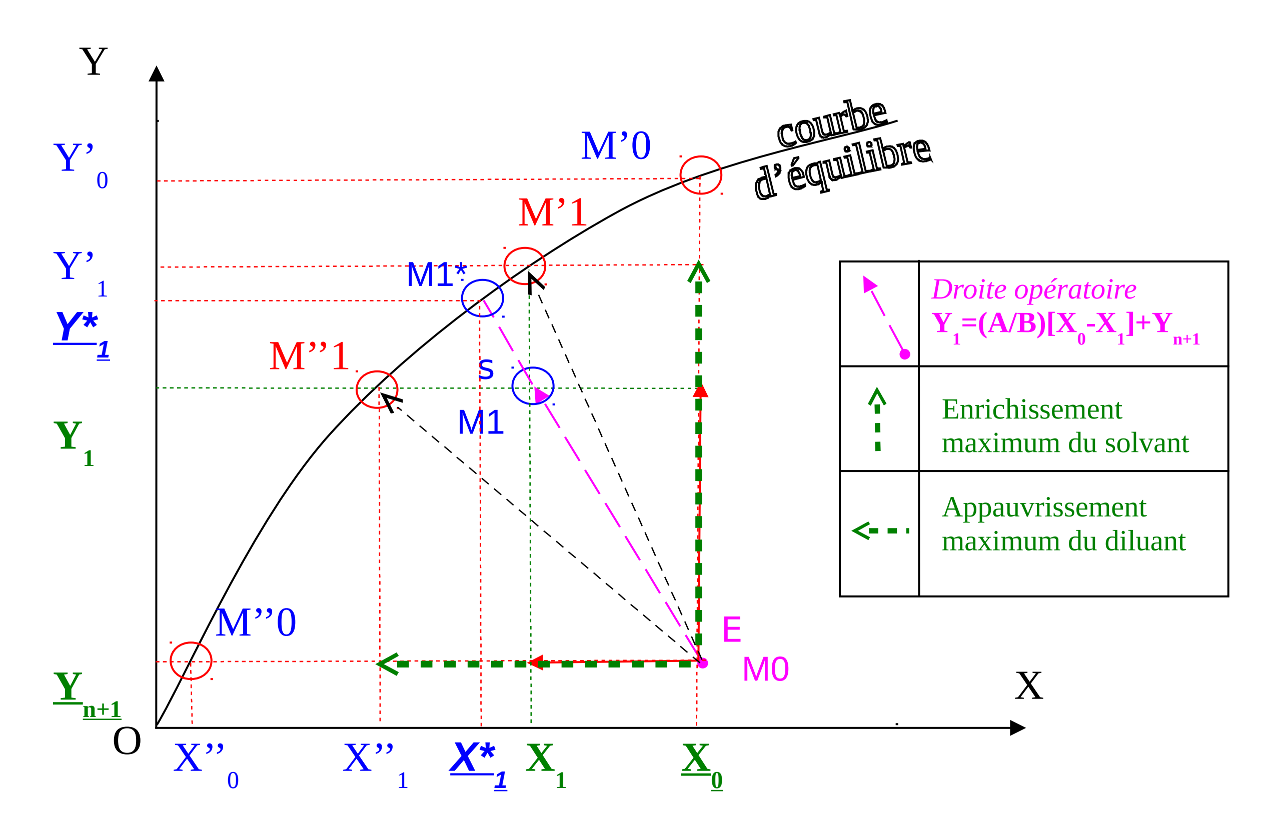
Alors : échangeur = étage théorique d'équilibre

Un échangeur réel n'atteint pas toujours l'équilibre.

<u>- Si le solvant n'est pas pur :</u>

$Y_{n+1} \neq 0 \Rightarrow$ BM soluté :

$\Rightarrow$ **$C_0 + C_{Vn+1} = C_{V1} + C_{L1}$** $\Rightarrow$ $AX_0 + BY_{n+1} = BY_1 + AX_1$ $\Rightarrow$ **$Y_1=(A/B)[X_0-X_1] + Y_{n+1}$**



Le diluant (X) s'appauvrit et le solvant (Y) s'enrichit !

b. <u>Rendements :</u>

Il en existe plusieurs types :

- par rapport à l'équilibre (/enrichissement maxi.) :

  $\eta = (M0M1)/(M0M1^*) = (X_0-X_1)/(X_0-X^*_1) = (Y_1-Y_{n+1})/(Y^*_1-Y_{n+1})$

- rendements de Murphy :

  η_L=rdt/raffinat=$(X_0-X_1)/(X_0-X''_1)$ // **η_V=rdt/extrait=$(Y_1-Y_{n+1})/(Y'_1-Y_{n+1})$**

c. <u>Efficacités :</u>

<u>*Droite opératoire*</u> [M0-M''0]: $Y = Y_{n+1}$ entre $X_0 \Rightarrow X''_0$

Il en existe plusieurs types :

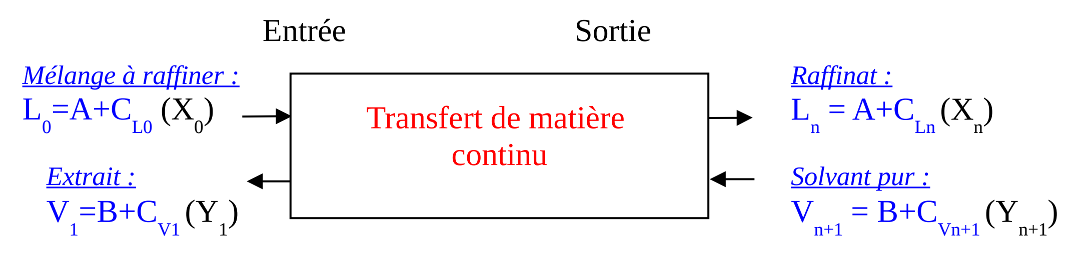
- Efficacité de raffinage : **$E_L=(X_0-X_1)/(X_0-X''_0)$ $\Rightarrow$ diluant / L / raffinat**
- Efficacité d'extraction : **$E_V=(Y_1-Y_{n+1})/(Y'_0-Y_{n+1})$ $\Rightarrow$ solvant / V / extrait**

CONDITIONS LIMITES
A et B sont à l'∞ ou à 0.

Droite opératoire [M0-M'0]: $Y \rightarrow \infty$ pour X_0

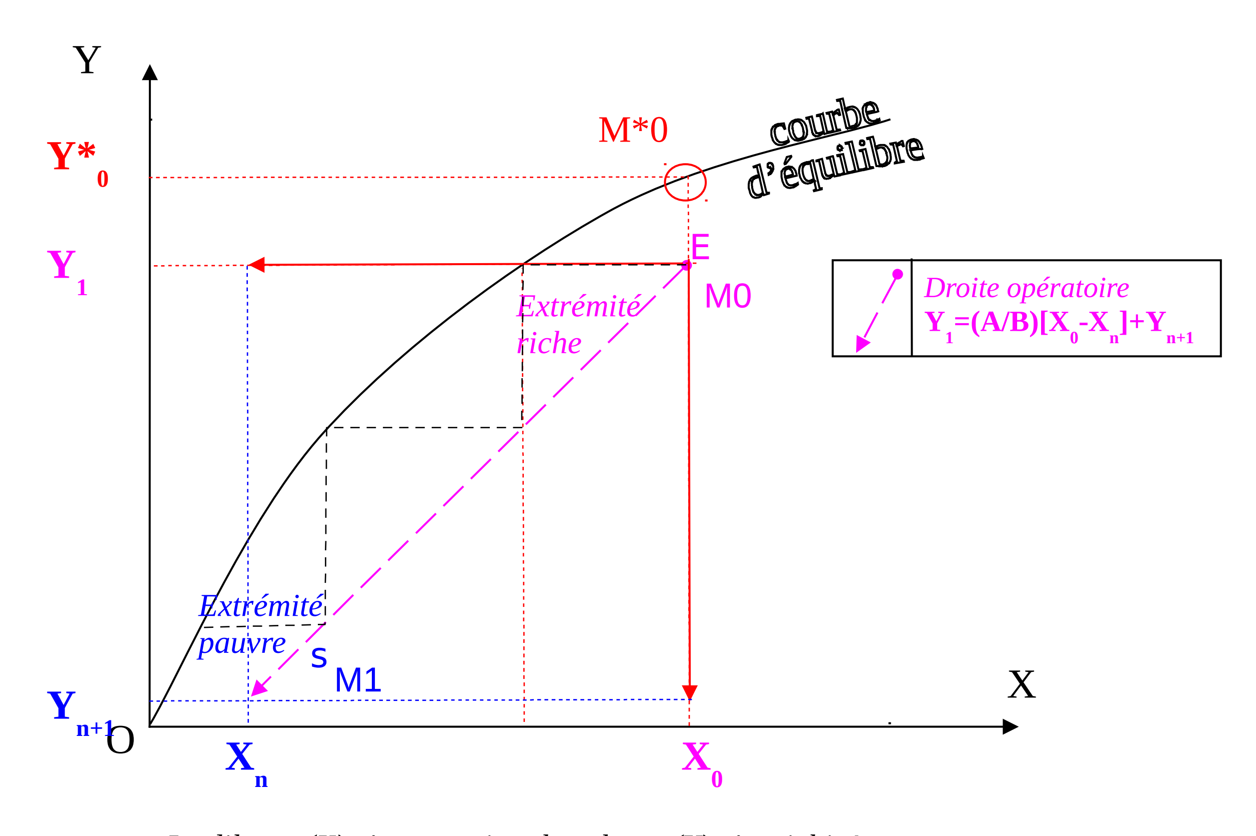
2) Echangeur à contact continu :

a. Contre-courant :



Droite opératoire : Y_1=(A/B)[X_0-X_n] + Y_{n+1}

Car $Y_{n+1}\neq 0 \Rightarrow$ BM soluté: $C_0 + C_{Vn+1} = C_{V1} + C_{Ln} \Rightarrow AX_0 + BY_{n+1} = BY_1 + AX_n$
Hyp : A&B non miscibles conservés le long de l'échangeur – T° cste



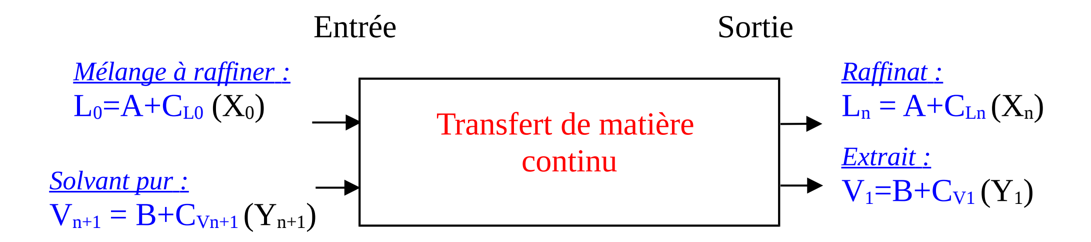
Le diluant (X) s'appauvrit et le solvant (Y) s'enrichit !

Rq : Si C_{Vn+1}= 0, (ie : Y_{n+1}= 0), on a : **Y_1=(A/B)[X_0-X_n] ;La droite opératoire passe alors par l'axe des X ⇒ « extrémité pauvre » puisque** Y_{n+1}= 0 et **X_n<< X_0**

Construction graphique de Mc C&T donne le nombre d'étages théoriques d'équilibre nécessaire (NET ≈ 2,5 ici). Pour une colonne à garnissage : HEPT = $H_{garnissage}$/ NET.

⇒ La colonne garnie est équivalente à une série d'échangeurs en contre-courant.
⇒ X_n et Y_1 sont en équilibre ssi l'échangeur équivaut à un étage théorique d'équilibre.

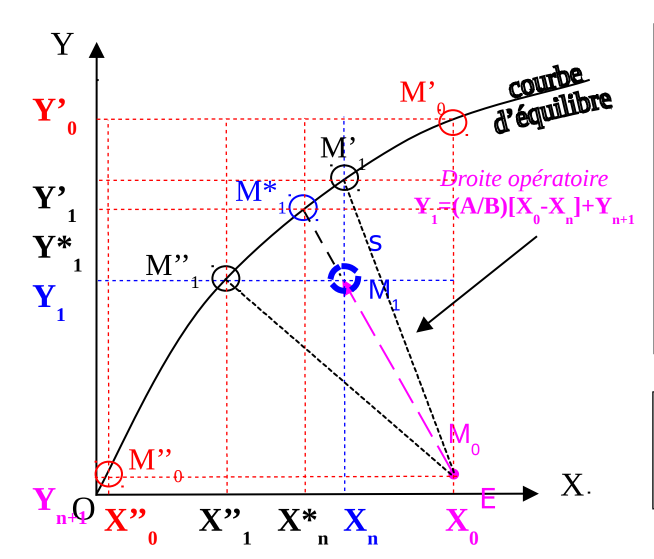
b. Co-courant :



Droite opératoire : $Y_1=(A/B)[X_0-X_n] + Y_{n+1}$

Car $Y_{n+1}\neq 0 \Rightarrow$ ***BM soluté:*** $C_0 + C_{Vn+1}= C_{V1} + C_{Ln} \Rightarrow AX_0 + BY_{n+1}= BY_1+ AX_n$

Hyp : A&B non miscibles conservés le long de l'échangeur – T° cste



Le diluant (X) s'appauvrit et le solvant (Y) s'enrichit !

On obtient au mieux un plateau d'équi-libre si la droite opératoire atteint la courbe d'équilibre (cas idéal : **Y_1 en éq. avec X_n**).

Ce système est moins efficace que le contre-courant et n'est utilisé que lorsque « l'équilibre est bien déplacé » (point $[Y_1;X_n]$ proche de la courbe d'équilibre) et il est moins cher de monter un système à co-courant.

Rq :
co-courant ⇒ pas d'engorgement
contre-courant ⇒ **engorgement** possible

Rendements :

Il en existe plusieurs types :

- par rapport à l'équilibre (/enrichissement maxi.) :

  $\eta = (M_0M_1)/(M_0M_1^*)=(X_0-X_n)/(X_0-X^*_n)=(Y_1-Y_{n+1})/(Y^*_1-Y_{n+1})$

- rendements de Murphy :

  η_L=rdt/raffinat=$(X_0-X_n)/(X_0-X''_1)$ // η_V=rdt/extrait=$(Y_1-Y_{n+1})/(Y'_1-Y_{n+1})$

Efficacités :

Il en existe plusieurs types :

Droite opératoire $[M_0-M''_0]$: $Y= Y_{n+1}$ entre $X_0 \Rightarrow X''_0$

- Efficacité de raffinage : $E_L=(X_0-X_n)/(X_0-X''_0)$ ⇒ diluant / L / raffinat
- Efficacité d'extraction : $E_V =(Y_1-Y_{n+1})/(Y'_0-Y_{n+1})$ ⇒ solvant / V / extrait

Droite opératoire $[M_0-M'_0]$: $Y \rightarrow \infty$ pour X_0

CONDITIONS LIMITES
A et B sont à l'∞ ou à 0.

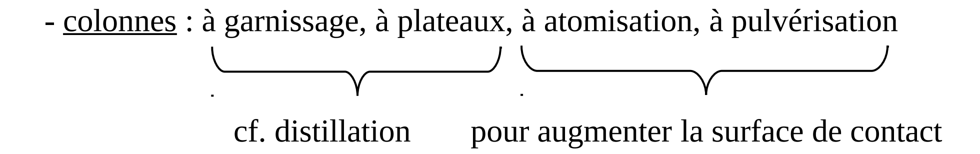
VI- Technologie des extracteurs :

{Extracteur = Echangeur de matière} ⇒ permet un contact « intime » entre deux phases (non ou peu miscibles) pour extraire de l'une vers l'autre un ou plusieurs solutés.

Extraction L/L ⇒ applications (cf. *intro du début de cours*):
Raffinage (recyclage solvants), Extraction (valorisation soluté)…

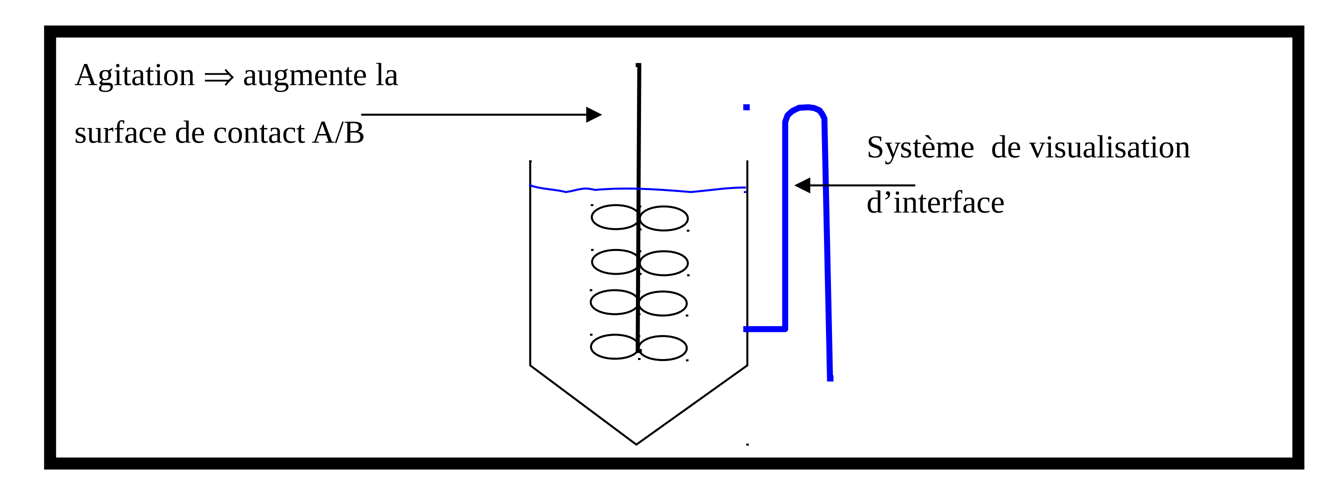
Il existe deux types d'extracteurs :

- <u>colonnes</u> : à garnissage, à plateaux, à atomisation, à pulvérisation



Rq : Pour les colonnes, on doit utiliser des fluides de faible viscosité pour avoir un bon écoulement et on doit avoir de bonnes tensions superficielles et aux interfaces A/B, A/garnissage, B/garnissage pour que la surface de contact entre A&B soit la plus importante possible.

- <u>mélangeurs décanteurs</u> : (cuves agitées)

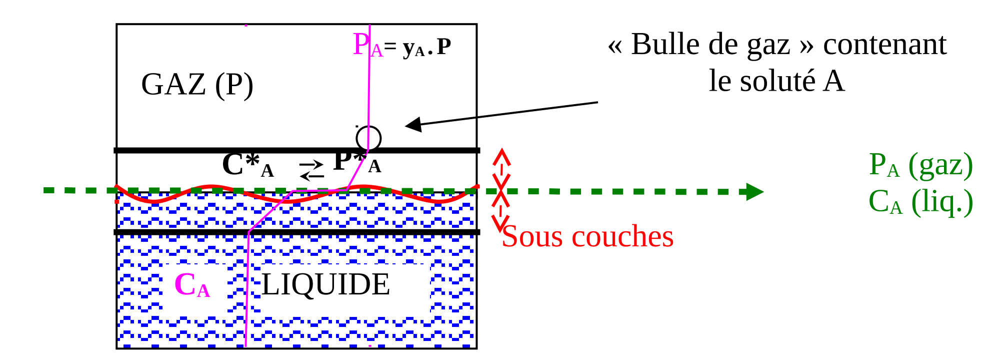


- autres types : systèmes utilisant la force centrifuge (pharmacie); systèmes à plateaux vibrants

TRANSFERT DE MATIERE : ABSORPTION G/L

<u>Principe</u> : Il s'agit de d'extraire un soluté dans la phase gaz avec un solvant (phase liquide).

<u>Applications</u> : Opérations importantes en Génie des Procédés : épuration NH_3 / H_2SO_4/ pollutions industrielles – synthèses de gaz/ bases/ acides…



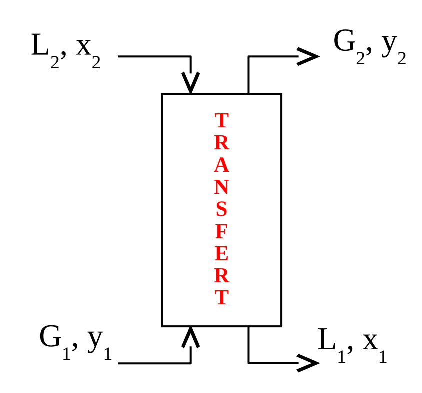
Le transfert de matière est basé sur l'équilibre thermodynamique : $C^*_A \rightleftarrows P^*_A$. Celui-ci est régi par les lois de Henry $P_A = y_A P = H_A x_A$ **(H_A : constante de Henry) avec** $x_A = C_A/(\Sigma C_i)$
Il y a équilibre ssi les potentiels chimiques sont égaux : $\mu_{A,G^*}=\mu_{A,L^*}$ où $\{\mu=\mu°+RTLn(a)\}$

<u>1) Notation - Absorption/ Désorption :</u>

⇒ *à contre-courant ; contact continu*

- G = débit de gaz
- L = débit de liquide
- x = titres de soluté dans la phase liquide
- y = titres de soluté dans la phase gaz
- TM = transfert de matière

<u>2) Droite opératoire :</u>



BM global: $G_1+L_2=G_2+L_1$
BM partiel: $y_1G_1+ x_2L_2= y_2G_2+ x_1L_1$

On considère que les débits des fluides sont conservés le long de l'échangeur ce qui se justifie en considérant que les débits de solutés sont négligeables en comparaison.

<u>Ainsi</u> : $G_1 \approx G_2 \approx G$ & $L_1 \approx L_2 \approx L$

<u>D'où :</u> $y_1G + x_2L = y_2G + x_1L \Rightarrow y_1 = L/G\,(x_1-x_2) + y_2$

<u>3) Choix des contacteurs gaz/liquide :</u>

Pb d'engorgement : équilibre entre débits G, L et internes de colonne ⇒ TM arrêté.
Le constructeur doit fournir les données techniques permettant de prévoir les conditions limites de fonctionnement de l'échangeur.

Si réaction chimique : Il faut déterminer l'étape limitant la réaction : soit la cinétique de la réaction elle-même, soit le TM (d'interface).

<u>« Cinétique limitant le TM »</u> ⇒ jouer sur les conditions opératoires (P,T°,V) pour que le TM devienne limitant (ex : dans une cuve parfaitement agitée, élever la T° pour augmenter la constante de vitesse).

<u>« TM limitant la cinétique »</u> ⇒ (on considère que la « cinétique >>> TM ») - augmenter le TM en agrandissant la surface L/G [garnissage - dispersions du gaz dans le liquide –agitation…]

<u>Critère de Hatta</u> : On détermine un nombre adimensionnel permettant de connaître l'étape limitante et ainsi d'adapter le réacteur.

4) Les différents modes du TM :

- La diffusion ⇒ Loi de Fick (cinétique très lente) $J_{(KMnO_4)} = -D_{(KMnO_4/H_2O)}.S.\overrightarrow{grad}(C)$

[J] = mol/s est un flux molaire, D la constante de diffusion, S la surface en m² et C la concentration

Du permanganate de potassium (colorant puissant) déposé dans un bécher d'eau mettra des années à colorer de façon homogène la solution sans agitation.

Analogie avec le transfert thermique :

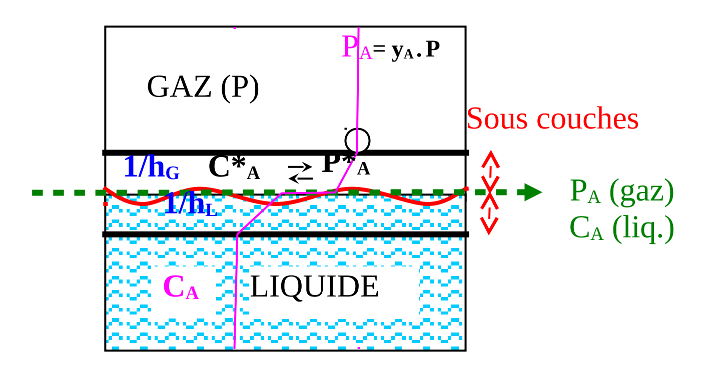
$Q = -\lambda.S.grad(T)$

T1

T2

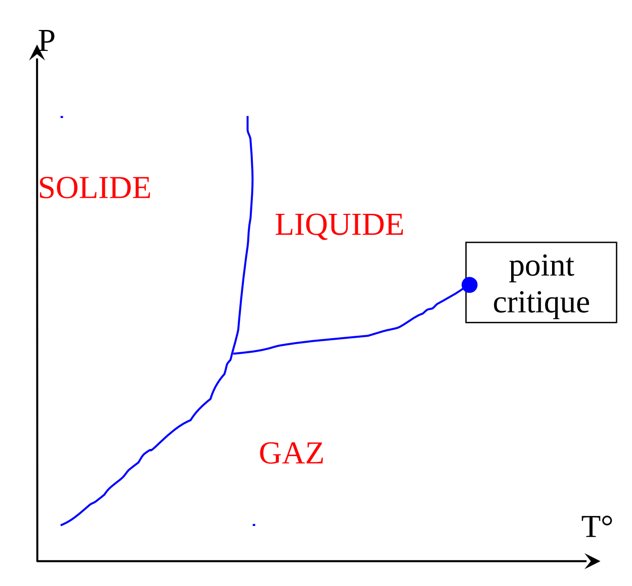
T3

$1/h_1$ $1/h_2$



Que ce soit en transfert thermique ou de matière, c'est le transfert dans les couches de diffusion qui est le plus souvent limitant. Il faut donc chercher à réduire leurs épaisseurs en augmentant les turbulences (agitation) par exemple (Re augmente) ou en chauffant pour diminuer la viscosité…

<u>Rappels</u> : **$Re = \rho vd/\mu = vd/\upsilon$ ($\upsilon=\mu/\rho$) ; $Pr=\mu Cp/\lambda$; $Nu=A.Re^{\alpha}.Pr^{\beta}=h.d/\lambda$**



Lorsqu'on suit la courbe d'équilibre Liquide/ Gaz dans le diagramme (P, T), au-dessus d'une certaine T° (ou P), on arrive à une zone où le fluide décrit n'est ni gaz, ni liquide. On nomme cet état « supercritique » (état relativement dense par rapport au gaz mais aux propriétés d'écoulement proches de celles du gaz).

Application : le CO_2 supercritique, de toxicité nulle, est un très bon solvant d'extraction pour le café (coefficient de partage de élevé).

Tc (CO_2) = 31.1°C
Pc (CO_2) = 7.38 MPa

cf. ci-dessous

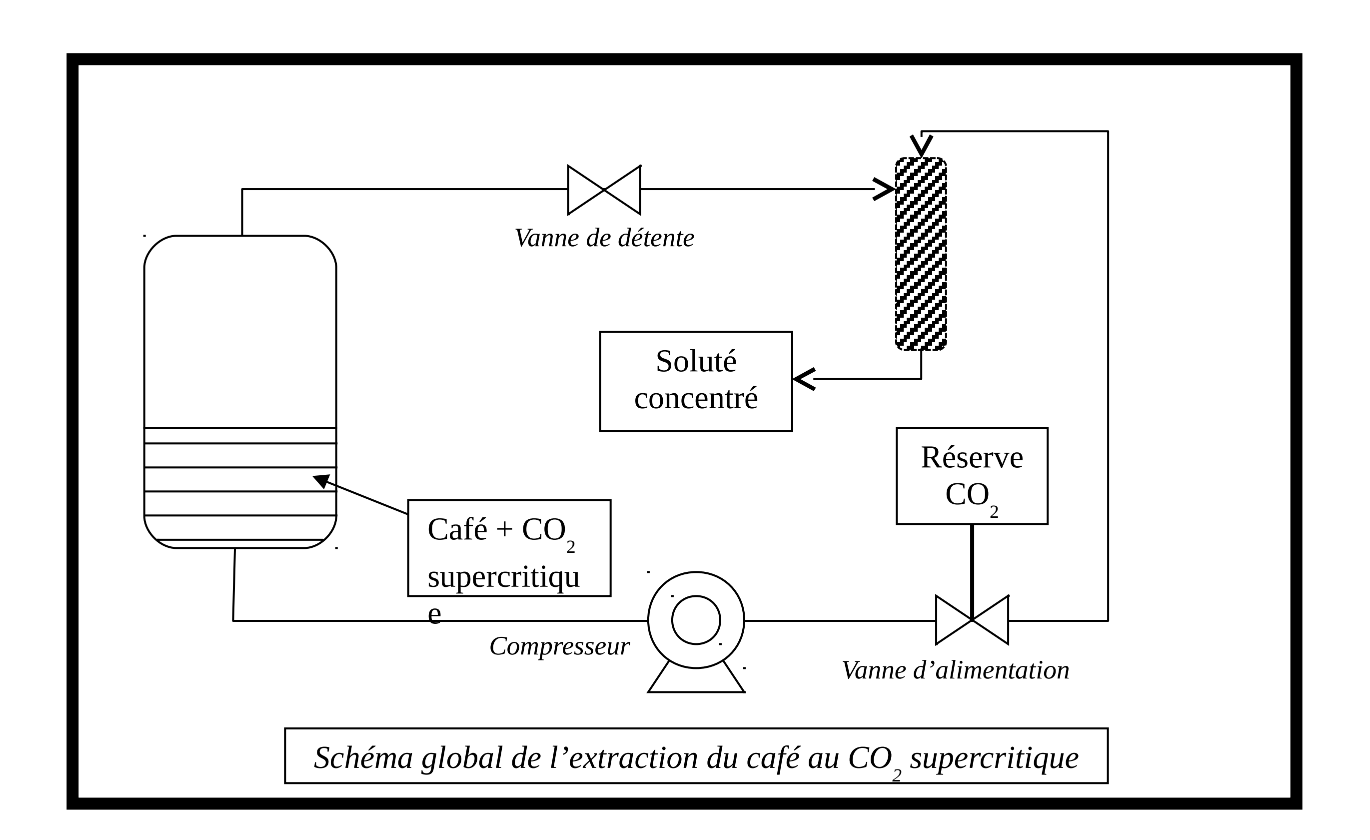


Schéma global de l'extraction du café au CO_2 supercritique

Pour plus de détails sur des points particuliers - cf. poly de cours et TD